



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102587876 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201210045194. 8

(22) 申请日 2012. 02. 24

(73) 专利权人 中国石油天然气股份有限公司
地址 100007 北京市东城区东直门北大街 9 号

(72) 发明人 贾旭 唐孝芬 王家禄 刘玉章
白宝君 唐廷基 杨立民

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 韩蕾

(56) 对比文件

CN 1434893 A, 2003. 08. 06,
CN 102286274 A, 2011. 12. 21,
CN 1251856 A, 2000. 05. 03,
US 4088189 A, 1978. 05. 09,

审查员 刘旭

(51) Int. Cl.

E21B 43/22 (2006. 01)

E21B 33/13 (2006. 01)

C09K 8/588 (2006. 01)

C09K 8/44 (2006. 01)

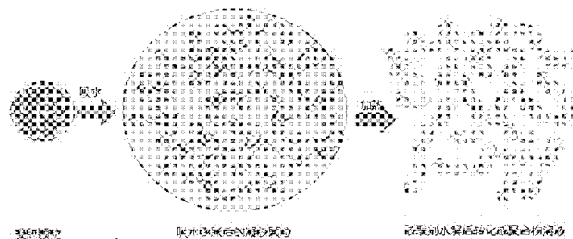
权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

利用爆破型预胶联凝胶颗粒提高油田采收率方法

(57) 摘要

本发明提供了一种利用爆破型预胶联凝胶颗粒提高油田采收率方法,具体是提高高含水老油田采收率的方法,该方法中使用一种预交联凝胶颗粒,所述的预交联凝胶颗粒会吸水膨胀并会在地层温度和 pH 条件下一段时间后形成溶液,所述提高高含水老油田采收率的方法包括:将所述预交联凝胶颗粒与水混合,使预交联凝胶颗粒吸水膨胀,并注入井下,使预交联凝胶颗粒在油藏内首先封堵近井地带的大孔道和超高渗透层;待预交联凝胶颗粒在油藏温度作用下一段时间后,凝胶颗粒自动爆破形成聚合物粘性溶液,进入油藏深部实现油水流量控制;进行采油。本发明的方法适合于高含水期油藏提高石油采收率。



1. 一种提高高含水老油田采收率的方法,该方法中使用一种预交联凝胶颗粒,所述的预交联凝胶颗粒会吸水膨胀并会在地层温度和 pH 条件下一段时间后形成溶液,所述提高高含水老油田采收率的方法包括:

将粒径为 100 ~ 120 目的预交联凝胶颗粒与水混合,使预交联凝胶颗粒吸水膨胀,并注入井下,使预交联凝胶颗粒在油藏内首先封堵近井地带的大孔道和超高渗透层;

待预交联凝胶颗粒在油藏温度作用下一段时间后,凝胶颗粒自动爆破形成聚合物粘性溶液,进入油藏深部实现油水流量控制;进行采油;

其中,所述的预交联凝胶颗粒是由复合单体和非稳定交联剂经引发剂引发聚合交联而得的本体凝胶经干燥后研磨而成,其中:所述复合单体包括丙烯酰胺和丙烯酸;所述非稳定交联剂选自:聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙烯二醇二丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、三甲醇基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基三羟甲基三丙烯酸酯、乙氧基季戊四醇四丙烯酸酯以及其衍生物中的一种或多种;其中,所述复合单体中丙烯酰胺与丙烯酸的质量比为 12 ~ 24 : 1.5 ~ 6;所述复合单体与非稳定交联剂之间的质量比例为 1 : 1/20 ~ 1/8000;

并且,所述预交联凝胶颗粒是按照以下方法制备得到的:

将复合单体与非稳定交联剂加入水中溶解;

然后向溶液中加入引发剂;

使上述溶液发生聚合反应,得到本体凝胶,之后经净化、研磨,得到所述预交联凝胶颗粒。

2. 根据权利要求 1 所述的提高高含水老油田采收率的方法,其中,所述复合单体中还包括其它单体;所述其它单体选自:2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸钠盐、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、2- 丙烯酸、磺丙基丙烯酸、丙烯酸二甲氨基乙酯氯甲烷以及二甲基二烯丙基氯化铵中的一种或多种;以所述复合单体中丙烯酰胺的质量为 12 ~ 24 份计,所述其它单体的质量为大于 0 重量份小于等于 6 重量份。

3. 根据权利要求 2 所述的提高高含水老油田采收率的方法,其中,以所述复合单体中丙烯酰胺的质量为 12 ~ 24 份计,所述其它单体的质量为大于 1 小于等于 6 份。

4. 根据权利要求 1 所述的提高高含水老油田采收率的方法,其中,所述的引发剂选自:过硫酸钾、过硫酸铵中的一种或多种。

5. 根据权利要求 1 所述的提高高含水老油田采收率的方法,其中,所述预交联凝胶颗粒在制备过程中,还向复合单体与非稳定交联剂的水溶液中加入碳酸钠、尿素、氨水、氢氧化钠、四甲基乙二胺中的一种或多种;

所述碳酸钠、尿素、氨水、氢氧化钠、四甲基乙二胺的加入量与所述复合单体的质量比分别为:碳酸钠 1/10 ~ 1/20 : 1, 尿素 1/20 ~ 1/400 : 1, 氨水 1/100 ~ 1/200 : 1, 氢氧化钠 1/1000 ~ 1/2000 : 1, 四甲基乙二胺 1/100 ~ 1/800 : 1;

所述聚合反应是在 4 ~ 40℃、真空加充氮的环境下反应 12 ~ 24 小时;

所述净化是将所述本体凝胶经膨胀、干燥处理 1 ~ 3 次。

6. 根据权利要求 1 所述的提高高含水老油田采收率的方法,其中,是在地面将预交联凝胶颗粒用注入水配制成含有预交联凝胶颗粒的混合液,使凝胶颗粒膨胀后,使用注入泵将含有凝胶颗粒的混合液注入井下需要调剖的油层,观察注入压力,调整注入速度,测量吸

水剖面。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,控制所述预交联凝胶颗粒在制备过程中非稳定交联剂与复合单体的质量比,来控制预交联凝胶颗粒在地层温度和 pH 条件下形成溶液的爆破时间。

利用爆破型预胶联凝胶颗粒提高油田采收率方法

技术领域

[0001] 本发明涉及石油开采中提高油田特别是高含水老油田采收率的方法,特别是关于利用一种具有调剖和聚合物驱双功能的爆破型预交联凝胶颗粒提高油田采收率的方法。

背景技术

[0002] 随着油田的不断开发,油藏非均质性越来越严重,注入水大量冲刷,油层粘土和胶结物膨胀、溶蚀,微粒运移,出砂加重等,造成地质非均质情况进一步恶化。在开发过程中往往表现出以下问题,如:平面矛盾突出,平面注入水沿高渗透带突进形成水道;层间矛盾突出,产吸剖面不均匀,纵向上存在单层突进现象;地下原油粘度高,油水粘度比大,粘性指进现象严重等。

[0003] 目前,我国东部油田大多都已进入高含水期,如何提高高含水期的采收率是石油界普遍关注的问题。近年来,聚合物驱等三次采油措施虽取得更有了很好的效果,但还存在驱油成本高、现场实施难度大等问题;对于非均质严重、存在高渗透条带或“大孔道”的油藏,仍存在部分井窜聚严重的问题,影响了注聚效果,而且由于聚合物本身的局限性,使其在高温、高矿化度的地层中的有效粘度损失很大,往往达不到预期目的。三元复合驱技术在大庆等老油田也逐渐得到广泛的应用,三元复合驱利用表面活性剂降低界面张力的作用使毛细管力大幅度降低,油水达到混相流动,从而启动低渗透油藏中的残余油,但是三元复合驱技术与聚合物驱存在相似问题:剪切变稀、受油藏条件影响,且聚合物驱与三元复合驱都会污染含油低渗透层,使后续水驱不能达到最好的效果。

[0004] 目前常用的调剖剂有两类,一是凝胶类,二是颗粒类。

[0005] 凝胶类包括本体凝胶、弱凝胶和胶态分散凝胶。本体凝胶的功能主要是封堵近井地带的高强度水窜通道,由于形态为半固体状态,因此无法深入地层,适用于近井地带裂缝及高渗透层封堵;弱凝胶以分子内交联为主,分子间交联为辅,形成交联程度较弱的三维网络结构,具有本体凝胶的脱水的特点,有一定的完整性,可以流动,但是深入地层的距离有限,不能达到调整流度比的作用;胶态分散凝胶是通过低浓度的聚合物和交联剂形成的非三维网络结构的凝胶体系,由于聚合物和交联剂的浓度低,分子间发生碰撞的机会少,不大可能形成分子间交联的三维网状结构,主要由分子内交联的聚合物分子线团构成的胶态粒子分散在水介质中,形成具有凝胶属性和胶体性质的热力学稳定体系,该体系没有整体性,没有形状,可以流动。胶态分散凝胶的特点是:成本低,成胶时间长,适合深部调剖和驱油,但不适合裂缝和大孔道,适用的油藏温度极限为 94℃,清水配制,适应性差。

[0006] 颗粒类凝胶采用预交联的方法具有很好的耐温、耐盐、抗剪切的能力,包括聚合物微球、体膨颗粒、柔性颗粒和微胶囊等。聚合物微球的膨胀率受地层水矿化度的影响,膨胀后的微球的平均粒径为几十纳米,封堵能力较弱;体膨颗粒可以根据不同的油藏条件进行粒径调整,膨胀倍数受地层水矿化度影响,使强度受影响较小,由于体膨颗粒粒径较大,因此深部液流转向的能力有限。柔性颗粒可在孔道中运移,变形通过,产生暂堵动态阻力,有脉动现象,可以实现深部液流转向,柔性颗粒的比重可以根据油田注入水的比重进行调整,

粒径可以根据油田地层“大孔道”和裂缝的大小进行调节。柔性颗粒可以在油藏深部形成动态封堵,但是对于近井的由于水流高强度冲刷造成的裂缝和超高渗透层,必须使用高强度堵剂进行防窜作业,否则柔性转向剂的提高采收率的效果也不能得到最大限度的发挥。

[0007] 综上所述,到目前为止,石油开采的堵水调剖技术中,调剖、油水流量比调整不能同步进行,尚未见到现有技术报道已经解决这一问题。

发明内容

[0008] 本发明的一个目的在于根据上述现有技术领域存在的空白和缺陷,提供一种提高油田特别是高含水老油田采收率的方法,其中利用一种具有调剖和聚合物驱双功能的爆破型预交联凝胶颗粒,提高高含水期的油田的采收率。

[0009] 为达上述目的,本发明提供了一种提高高含水老油田采收率的方法,该方法中使用一种预交联凝胶颗粒,所述的预交联凝胶颗粒会吸水膨胀并会在地层温度和 pH 条件下一段时间后形成溶液,所述提高高含水老油田采收率的方法包括:

[0010] 将所述预交联凝胶颗粒与水混合,使预交联凝胶颗粒吸水膨胀,并注入井下,使预交联凝胶颗粒在油藏内首先封堵近井地带的大孔道和超高渗透层;

[0011] 待预交联凝胶颗粒在油藏温度作用下一段时间后,凝胶颗粒自动爆破形成聚合物粘性溶液,进入油藏深部实现油水流量控制;进行采油。

[0012] 根据本发明的具体实施方案,本发明中所用的预交联凝胶颗粒是由复合单体和非稳定交联剂经引发剂引发聚合交联而得的本体凝胶经干燥后研磨而成,其中:

[0013] 所述复合单体包括丙烯酰胺 (AM) 和丙烯酸 (AA);

[0014] 所述非稳定交联剂选自:聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、三甲醇基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基三羟甲基三丙烯酸酯、乙氧基季戊四醇四丙烯酸酯以及其衍生物中的一种或多种。

[0015] 本发明中所用的预交联凝胶颗粒,是复合单体和非稳定交联剂经引发剂引发聚合交联而得的本体凝胶经干燥后研磨而成,在将该预交联凝胶颗粒与水混合后,吸水体积膨胀,膨胀的预交联凝胶颗粒注入油藏后在油层近井地带首先封堵大孔道和超高渗透层,使注入水进入低渗层区启动残余油。膨胀的预交联凝胶颗粒在油藏温度、矿化度和 pH 值作用下在一段时间之后,自动水解爆破为聚合物粘性溶液,这种原位生成的聚合物溶液可以继续移动进入油藏深部,实现油水流量控制,结合了调剖与聚合物驱的双重功能,适合于高含水期油藏提高石油采收率。本发明的技术由于是在油层环境下以及指定时间后凝胶颗粒才会爆破成为聚合物溶液,因此避免了现有技术中聚合物驱存在的在注入过程中的剪切变稀的问题。

[0016] 根据本发明的具体实施方案,本发明所述的预交联凝胶颗粒中,所述复合单体中丙烯酰胺与丙烯酸的质量比为 12 ~ 24 : 1.5 ~ 6;所述复合单体与非稳定交联剂之间的质量比例为 1 : 1/20 ~ 1/8000。本发明中,除特别注明外,所述比例和含量均为质量比例和含量。

[0017] 根据本发明的具体实施方案,本发明所述的预交联凝胶颗粒中,所述复合单体中还可进一步选择性地包括其它单体;所述其它单体选自:2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸钠盐、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、2- 丙烯酸、磺丙基丙烯酸、丙烯酸二甲氨基乙酯氯甲烷以及二

甲基二烯丙基氯化铵中的一种或多种,优选为 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠盐。更具体地,以所述复合单体中丙烯酰胺的质量为 12~24 份计,所述其它单体的质量为大于 0 小于等于 6 份,优选为大于等于 0.1 小于等于 6 份,更优选大于等于 1 小于等于 6 份。

[0018] 根据本发明的具体实施方案,所述复合单体是由 12~24 重量份的丙烯酰胺、1.5~6 重量份的丙烯酸以及 0.1~6 重量份(优选 1~6 重量份)的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠盐组成。

[0019] 根据本发明的具体实施方案,本发明的预交联凝胶颗粒中,所述的引发剂选自:过硫酸钾、过硫酸铵中的一种或多种,优选为过硫酸钾。

[0020] 根据本发明的具体实施方案,本发明的预交联凝胶颗粒的粒径为 100~120 目。

[0021] 根据本发明的具体实施方案,所述预交联凝胶颗粒是按照以下方法制备的,该方法包括步骤:

[0022] 将复合单体与非稳定交联剂加入水中充分溶解;该过程中,优选控制单体浓度范围为 10%到 50%;

[0023] 向上述溶液中加入引发剂;

[0024] 使上述溶液发生聚合反应,得到本体凝胶,之后经净化、研磨,得到所述预交联凝胶颗粒。

[0025] 由于本发明的预交联凝胶颗粒特点是采用非稳定交联剂使聚合物单体进行预交联,调整非稳定交联剂的浓度可使得预交联微颗粒在特定油藏温度下爆破成聚合物溶液的时间得以控制。因此针对不同的油藏环境,可采用不同浓度的非稳定交联剂,使预交联微颗粒的水解时间和温度能够在这样的油藏中适时水解。

[0026] 如前所述,本发明所述的预交联凝胶颗粒中,所述复合单体主要是包括丙烯酰胺、丙烯酸,还可选择性地含有其他单体。所述复合单体是以丙烯酰胺为主,但是,由于采用非稳定交联剂进行交联,非稳定交联剂在碳酸钙存在的情况下(即油藏环境下)会降解或者分解,因此为保持凝胶在一定时间内稳定不降解、保持完整性,加入一定比例的丙烯酸(或进一步加入其它单体)与丙烯酰胺发生共聚反应。本发明中,以复合单体中丙烯酰胺的量为 12~24 重量份计,所述丙烯酸的用量可以是 1.5~6 重量份。所述其它单体可选自:2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠盐(AMPS)、甲基丙烯酸(methacrylic acid)、顺丁烯二酸(maleic acid)、2-丙烯酸(2-Propenoic acid)、磺丙基丙烯酸(sulfopropyl acrylic acid)、丙烯酸二甲氨基乙酯氯甲烷盐(dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt)、二甲基二烯丙基氯化铵(diallyldimethyl ammonium chloride)中的一种或多种,优选为 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠盐;这些其它单体可以是大于 0 重量份,例如可以是 1~6 重量份(以复合单体中丙烯酰胺的量为 12~24 重量份计)。在本发明的一优选实施方案中,复合单体由丙烯酰胺 12~24 份、丙烯酸 1.5~6 份、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠盐(AMPS)0~6 份优选 1~6 份。

[0027] 本发明中,可使用的非稳定交联剂可选自:聚乙二醇二丙烯酸酯(polyethylene glycol diacrylate)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(polyethylene glycol dimethacrylate)、聚丙烯二醇二丙烯酸酯(polypropylene glycol diacrylate)、乙二醇二丙烯酸酯(ethylene glycol diacrylate)、三甲醇基丙烷三丙烯酸酯(trimethylpropane trimethacrylate)、乙氧基三羟甲基三丙烯酸酯(ethoxylated trimethylol

triacrylate)、乙氧基季戊四醇四丙烯酸酯 (ethoxylated pentaerythritol tetracrylate) 和它们的衍生物中的一种或多种,所述非稳定交联剂与复合单体的质量比为 $1/20 \sim 1/8000 : 1$,该比例范围内聚合得到的调剖用凝胶颗粒的水解温度范围较大,通常在 40°C 到 100°C ,针对不同油藏及设定的所需水解时间,本领域技术人员在本发明的范围内进行有限次的筛选试验即可实现本发明的目的。在本发明的一优选实施方案中,所述非稳定交联剂为聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 (polyethylene glycol dimethacrylate),其与复合单体的比例为 $1/200 \sim 1/8000 : 1$ 。

[0028] 根据本发明的具体实施方案,本发明所用的引发剂可选自:过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、过硫酸铵中的一种或多种,用来对单体 AM、AA、AMPS 引发聚合反应,这些引发剂的用量是所属领域的常规选择用量。在本发明的优选实施方案中,所述引发剂为过硫酸钾,该引发剂与复合单体的用量比 $1/800 \sim 1/2500 : 1$ 。

[0029] 根据本发明的具体实施方案,在制备所述的预交联凝胶颗粒的过程中,还可以向复合单体与非稳定交联剂的水溶液中选择性地加入了碳酸钠、尿素、氨水、氢氧化钠、四甲基乙二胺等一些助剂中的一种或多种。其中,在以过硫酸钾和 / 或过硫酸氢为引发剂的氧化还原反应产生自由基时溶液需要保持中性或弱碱性,因此可加入碳酸钠和 / 或氢氧化钠用来中和溶液至中性或弱碱性;尿素的加入能够与单体形成强的氢键从而使形成的聚合物凝胶具有较小的孔隙度和以及窄的分布;四甲基乙二胺被加入用以促发聚合反应,氨水的加入可以加快聚合反应速度,通过这些助剂的加入来提高氧化还原反应的引发效率;以提高制备所得的凝胶的强度、稳定性等性能,更好地实现定时水解、兼具调剖和聚合物驱的功能。所述碳酸钠、尿素、氨水、氢氧化钠和四甲基乙二胺的加入量与所述复合单体的质量比分别为:碳酸钠 $1/10 \sim 1/20 : 1$,尿素 $1/20 \sim 1/400 : 1$,氨水 $1/100 \sim 1/200 : 1$,氢氧化钠 $1/1000 \sim 1/2000 : 1$,四甲基乙二胺 $1/100 \sim 1/800 : 1$ 。

[0030] 根据本发明的具体实施方案,所述的预交联凝胶颗粒在制备时,加入了复合单体、非稳定交联剂(或进一步加入了引发剂、所述助剂)的溶液可根据需要注入氮气排氧(通常排氧 $5 \sim 50$ 分钟即可),以利聚合反应的进行。

[0031] 根据本发明的具体实施方案,所述加入了复合单体、非稳定交联剂、引发剂、所述助剂的溶液发生聚合反应是指将溶液的温度控制在 4°C 到 40°C 范围内,优选控制在 9°C 到 12°C 。最佳聚合时间 12 小时至 24 小时,在氮气和抽真空环境中聚合,以利于聚合反应向正向平衡移动。所述净化过程是指将本体凝胶在水中浸泡以吸水膨胀并干燥以除去凝胶中的杂质的过程,优选合成的本体凝胶重复 $2 \sim 3$ 次膨胀、干燥的过程以净化掉凝胶中的杂质,膨胀在蒸馏水中进行(温度可以控制在 $40 \sim 80^{\circ}\text{C}$,例如 45°C , 60°C , 80°C),然后本体凝胶优选在 60°C 以下的温度中干燥,净化后的干燥本体凝胶研磨成小颗粒。经过筛制后得到 $100 \sim 120$ 目 ($125 \sim 150 \mu\text{m}$) 的干燥凝胶颗粒,即为本发明的预交联凝胶颗粒。

[0032] 根据本发明的具体实施方案,在利用所述的预交联凝胶颗粒进行油藏开采以提高高含水老油田采收率时,是在地面将预交联凝胶颗粒用注入水配制成含有预交联凝胶颗粒的混合液(所述预交联凝胶颗粒的配制可使用水井注入水,根据现场施工设备情况可采用回注污水或者清水,在注入现场配制,配制浓度可根据井下大孔道和高渗透层的规模确定,优选地,凝胶颗粒的质量百分比含量通常为 $0.1\% \sim 0.6\%$),使凝胶凝胶颗粒膨胀后(一般可放置 $4 \sim 6$ 个小时左右,使凝胶吸水膨胀达到平衡后),使用注入泵将含有凝胶颗粒的混

合液注入井下需要调剖的油层,观察注入压力,调整注入速度,测量吸水剖面。更具体地,在利用所述的凝胶颗粒进行高含水油田的调剖调驱以提高采油率时,注入井下的方式及依据可参照常规方法进行,具体涉及到以下公式和步骤。

[0033] 1. 理论计算

[0034] 1) 放置深度

$$[0035] \quad r_a = \exp \frac{(\ln r_e)(f_g - 1) + (\ln r_w)(f_{rr} - f_g)}{f_{rr} - 1} \quad (7-1)$$

[0036] 其中:

$$[0037] \quad f_g = \frac{q_1 / \Delta p_{p0}}{q_2 / \Delta p_{pos}} \quad (7-2)$$

[0038] 式中:

[0039] r_a —处理半径, m

[0040] r_e —注水影响半径, m

[0041] r_w —井筒半径, m

[0042] f_g —处理前后注水能力之比

[0043] q_1, q_2 —处理前后日注水量, m^3/d

[0044] $\Delta p_{p0}, \Delta p_{pos}$ —处理前后的注水压差, MPa

[0045] f_{rr} —残余阻力系数

[0046] 2) 用量:

$$[0047] \quad V = \pi \sum_{i=1}^n h_i \cdot \phi_i \cdot r_i^2 \quad (7-3)$$

[0048] 式中:

[0049] V —注入量, m^3/d

[0050] h_i —i 层厚度, m

[0051] ϕ_i —i 层的孔隙度

[0052] r_i —i 层的处理半径, m

[0053] n —层数

[0054] 2. 施工步骤

[0055] (1) 测施工井吸水剖面、压降曲线;

[0056] (2) 检查井口,分注井验封;

[0057] (3) 搬上施工设备,并调试运行;

[0058] (4) 地面试压,地层试注;

[0059] (5) 注凝胶颗粒;

[0060] (6) 转正常注水;

[0061] (7) 撤下施工设备,恢复井场环境;

[0062] (8) 注水后 10-15 天测吸水剖面,压降曲线。

[0063] (9) 达到爆破时间后测吸水剖面,压降曲线。

[0064] 根据本发明的具体实施方案,本发明中,预交联凝胶颗粒进入高含水油层后,首先封堵近井地带的大孔道和超高渗透层,迫使注入水优先进入低渗透层残余油区启动残余

油,封堵近井地带的毫米级预交联凝胶颗粒在地层温度压力的作用下经过设定的控制时间后爆破形成聚合物粘性溶液(或是微米级和亚微米级小颗粒),进入油藏深部,起到深部液流转向的作用。本发明中,是通过控制所述预交联凝胶颗粒在制备过程中非稳定交联剂与复合单体的质量比,来控制预交联凝胶颗粒在地层温度和 pH 条件下形成溶液的爆破时间。

[0065] 综上所述,本发明的方法中,采用所述的可以实现调剖与聚合物驱的双重效果的预交联凝胶颗粒进行油藏开采,可以通过调整非稳定交联剂浓度来控制预交联凝胶颗粒的水解爆破时间。随着非稳定胶联剂浓度的提高,凝胶颗粒爆破温度与爆破周期都随之提高,由于不同油藏的地质状况差异很大,因此针对不同油藏的温度和工程设计所需的封堵时间,调整非稳定胶联剂的浓度,达到施工设计的要求。在现有技术的实际施工中,通常需要在注入调剖剂之前,对强水洗层进行防窜作业,以提高后续调驱作业的效率。而本发明方法的应用,其中的预交联凝胶颗粒综合了防窜与聚合物驱的功能,可以简化复杂的调剖和聚合物驱作业,节约成本。

附图说明

[0066] 图 1 为本发明的预交联凝胶颗粒在油藏中的作用原理示意图。

[0067] 图 2 为本发明的预交联凝胶微颗粒的溶胀及分解的机理示意图。

[0068] 图 3 为本发明的采油方法的三维油藏物理模型示意图。

[0069] 图 4 显示本发明一具体实施例的采油方法中的注入压力变化。

[0070] 图 5 显示本发明一具体实施例的采油过程中采收率变化。

具体实施方式

[0071] 为了更清楚地理解本发明,以下列举具体实施例进一步描述本发明。实施例仅用于解释而不以任何方式限制本发明。

[0072] 实施例 1

[0073] 配方

[0074] 丙烯酰胺 24 克

[0075] 丙烯酸 6 克

[0076] 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(polyethylene glycol 200 dimethacrylate) 0.15 克

[0077] NaCO_3 1.5 克

[0078] 四甲基乙二胺(TMEDA) 80mg

[0079] 尿素 750mg

[0080] 氨水 150mg

[0081] 氢氧化钠 15mg

[0082] 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 15mg

[0083] 溶剂水 110g

[0084] 合计: 142.66g

[0085] 单体(AA+AM)的质量百分比浓度为 $30\text{g}/142.66 = 21\%$ 。非稳定交联剂与复合单体的比例为 1:200。

[0086] 聚合反应工艺

[0087] 将丙烯酰胺、丙烯酸和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯加入 110 克水中充分溶解。溶解后加入 NaCO_3 中和溶液。然后加入 TMEDA、尿素、氨水和氢氧化钠。向溶液中注入氮气净化 30 分钟,然后向溶液中加入 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,得到的溶液再次注入氮气净化 10 分钟后放入 10°C 恒温箱。先抽真空至 -10KPa 30 分钟,除去空气中的氧气,然后保持真空状态同时注入纯氮气,去除溶液中的氧气,开始聚合过程,12 小时后完全成胶,得到本体凝胶。

[0088] 成胶后,将本体凝胶放入蒸馏水,在 200 转 / 分钟的低速搅拌过程中浸泡 5 个小时,除去未反应的单体和添加剂,然后在 60°C 烘箱中干燥并研磨成指定粒径的颗粒,颗粒粒径为 100 ~ 120 目。

[0089] 本发明的预交联凝胶颗粒在油藏中的作用原理示意图请参见图 1 所示。从图中可以看出,在调剖作业中预交联凝胶颗粒首先注入井下封堵近井地带裂缝和超高渗透区, K_2 代表长期注水形成的裂缝和超高渗透区的渗透率, K_3 代表未被注入水波及的含油区的渗透率, $K_2 \gg K_3$ 。经过一段时间后大颗粒自动爆破变形成聚合物溶液,继续在非均质地层移动,达到改善油藏深部油水流动度比的目的。

[0090] 图 2 为本发明的预交联凝胶微颗粒的溶胀及分解的机理示意图。由于本发明的预交联凝胶微颗粒在合成过程中,凝胶的交联方式采用非热稳定交联,凝胶颗粒在地层水溶液中膨胀,在一定的地层温度和 pH 条件下,非稳定交联断裂,颗粒变形成为聚合物溶液,提高波及效率。

[0091] 水解试验

[0092] 测试步骤:将实施例 1 制备的调剖和聚合物驱用的预交联凝胶颗粒溶于 NaCl 溶液中,溶剂是 1% 的 NaCl 溶液,凝胶溶液初始浓度为 0.5wt%,温度分别设为是 80°C 、 60°C 、 45°C ;

[0093] 测试结果:混合溶液的温度为 80°C 时,预交联凝胶颗粒水解成聚合物溶液需要 12 天,水解后得到的聚合物溶液粘度是 170cp;在混合溶液的温度为 60°C 时,预交联凝胶颗粒完全水解需要 80 天,水解后得到的聚合物溶液粘度是 290cp;在混合溶液的温度为 45°C 时,半年后预交联凝胶颗粒也还没有完全水解;其中,混合溶液的温度为 80°C 、 60°C 时,所得到的聚合物溶液粘度的差别是由于聚合物分子的主链在高温下的不稳定而断裂造成的。

[0094] 实施例 2

[0095] 配方

[0096] 丙烯酰胺 13.5 克

[0097] 丙烯酸 1.5 克

[0098] 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 (polyethylene glycol200dimethacrylate) :0.0375 克

[0099] 四甲基乙二胺 (TMEDA) 80mg

[0100] NaCO_3 1.5 克

[0101] 尿素 750mg

[0102] 氨水 150mg

[0103] 氢氧化钠 15mg

[0104] $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 15mg

[0105] 溶剂水 110g

- [0106] 合计： 127.4675g
- [0107] 单体 (AA+AM) 的质量百分比浓度为 $15\text{g}/127.4675 = 11.76\%$
- [0108] 非稳定交联剂与复合单体的比例为 1 :400
- [0109] 聚合反应工艺
- [0110] 将丙烯酰胺、丙烯酸和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯加入水中充分溶解。溶解后加入 NaCO_3 中和溶液。然后加入 TMEDA、尿素、氨水和氢氧化钠。向溶液中注入氮气净化 30 分钟，然后向溶液中加入 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ，得到的溶液再次注入氮气净化 10 分钟后放入 10°C 恒温箱。先抽真空至 -10KPa 30 分钟，除去空气中的氧气，然后保持真空状态同时注入纯氮气，去除溶液中的氧气，开始聚合过程，13 小时后完全成胶，得到本体凝胶。
- [0111] 成胶后，将本体凝胶放入蒸馏水，在 200 转 / 分钟的低速搅拌过程中浸泡 5 个小时，除去未反应的单体和添加剂，然后在 60°C 烘箱中干燥，将干燥后的凝胶复在水中浸泡 5 小时，然后在 60°C 烘箱中干燥以净化，并研磨成指定粒径的颗粒，颗粒粒径为 100 ~ 120 目。
- [0112] 水解试验
- [0113] 水解实验步骤同实施例 1。
- [0114] 80°C 时，预交联凝胶颗粒水解成聚合物溶液需要 8 天，水解后得到的聚合物溶液粘度是 135cp ; 60°C 时，大约需要 60 天完全水解，所得的聚合物溶液粘度是 210cp。对于 45°C ，半年后还没有完全水解。
- [0115] 实施例 3
- [0116] 配方
- [0117] 丙烯酰胺 18 克
- [0118] 丙烯酸 6 克
- [0119] AMPS 6 克
- [0120] 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 (polyethylene glycol200dimethacrylate) :0.03 克
- [0121] NaCO_3 1.5 克
- [0122] 四甲基乙二胺 (TMEDA) 80mg
- [0123] 尿素 750mg
- [0124] 氨水 150mg
- [0125] 氢氧化钠 15mg
- [0126] $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 15mg
- [0127] 溶剂水 110g
- [0128] 合计： 142.54g
- [0129] 单体 (AA+AM+AMPS) 的质量百分比浓度为 $30/136.54 = 22.0\%$
- [0130] 非稳定交联剂与复合单体的比例为 1 :1000
- [0131] 聚合反应工艺
- [0132] 同实施例 1。
- [0133] 水解试验
- [0134] 水解实验步骤同实施例 1。
- [0135] 80°C 时，预交联凝胶颗粒水解成聚合物溶液需要 6 天，水解后得到的聚合物溶液粘度是 100cp ; 60°C 时，大约需要 35 天完全水解，所得的聚合物溶液粘度是 160cp。对于

45℃, 150 天后水解, 所得的聚合物溶液的粘度是 190cp。

[0136] 实施例 4

[0137] 配方

[0138] 丙烯酰胺 10.5 克

[0139] 丙烯酸 3 克

[0140] AMPS 1.5 克

[0141] 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 (polyethylene glycol200dimethacrylate) :0.003 克

[0142] NaCO_3 0.75 克

[0143] 四甲基乙二胺 (TMEDA) 40mg

[0144] 尿素 37.5mg

[0145] 氨水 75mg

[0146] 氢氧化钠 7.5mg

[0147] $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 7.5mg

[0148] 溶剂水 55g

[0149] 合计: 70.9205g

[0150] 单体 (AA+AM+AMPS) 的质量百分比浓度为 $15/70.9205 = 21.15\%$

[0151] 非稳定交联剂与复合单体的比例为 1 :5000

[0152] 聚合反应工艺

[0153] 同实施例 1。

[0154] 水解试验

[0155] 80℃时, 预交联凝胶颗粒水解成聚合物溶液需要 4 天, 水解后得到的聚合物溶液的粘度是 70cp ;60℃时, 大约需要 20 天完全水解, 所得的聚合物溶液粘度是 110cp。对于 45℃, 90 天后水解, 所得的聚合物溶液的粘度是 130cp。

[0156] 实施例 5

[0157] 配方

[0158] 丙烯酰胺 10.5 克

[0159] 丙烯酸 3 克

[0160] AMPS 1.5 克

[0161] 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 (polyethylene glycol200dimethacrylate) :0.00195 克

[0162] NaCO_3 0.75 克

[0163] 四甲基乙二胺 (TMEDA) 40mg

[0164] 尿素 37.5mg

[0165] 氨水 75mg

[0166] 氢氧化钠 7.5mg

[0167] $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 7.5mg

[0168] 溶剂水 23g

[0169] 合计: 约 38.92g

[0170] 单体 (AA+AM+AMPS) 的质量百分比浓度约为 $15/38.92 = 38.5\%$

[0171] 非稳定交联剂与复合单体的比例为 1 :7692

[0172] 聚合反应工艺

[0173] 同实施例 1。

[0174] 水解试验

[0175] 80℃时，预交联凝胶颗粒水解成聚合物溶液需要 1 天，水解后得到的聚合物溶液的粘度是 35cp ;60℃时，大约需要 10 天完全水解，所得的聚合物溶液粘度是 60cp。对于 45℃，45 天后水解，所得的聚合物溶液的粘度是 80cp。

[0176] 从以上实施例可以看出，在本发明给予的数值范围内可以制备出多种规格的预交联凝胶颗粒，本领域技术人员可以根据油藏的具体情况调整参数从而制备出适合的预交联凝胶颗粒用于提高石油采收率。

[0177] 实施例 6 注入凝胶颗粒提高原油采收率的物理模拟实验

[0178] 1、模型

[0179] 根据某油田提供的地质资料建立与实际情况符合的三维非均质模型，模型体积 500mm×500mm×150mm，在模型内布置 30 个压差传感器与 31 个饱和度测量探针，30 个差压传感器，分上中下三层分布，每层分布 10 个差压传感器，三层差压传感器距模型底部的距离分别为 2.5、7.5、12.5；模型的两个对角分别布置一根纵向贯通模型的铜管作为注入井和生产井，井长 10cm，孔眼密度为每 1cm 的截面上射孔 4 个，两孔之间的角度 90 度，包纱网。见图 3。

[0180] 2、驱油步骤：

[0181] 向模型中注入地层水并使其饱和，在此过程中测量模型的水相渗透率和孔隙体积；

[0182] 向模型注入原油并使其饱和，记录饱和的原油量，总共饱和原油量为 7520mL；

[0183] 进行水驱直到含水率达到 95%，水驱所使用的注入水的矿化度为 5000ppm，注入速度为 0.5mL/min；

[0184] 水驱完成之后，以 0.5mL/min 的速度注入 0.1PV 的实施例 1 的凝胶颗粒（凝胶颗粒事先以 0.5% 的质量浓度加入到注入水中浸泡约 5 小时吸水膨胀）；

[0185] 注入凝胶颗粒之后，再继续水驱 1PV，然后关井，加温至 80℃，保持 3 个月，然后开井，水驱至含水率为 95%。

[0186] 模型的基本物理性质参数见表 1，分散凝胶颗粒注入参数见表 2。

[0187] 表 1 三维物理模型物理性质参数

[0188]

层位	渗透率 (mD)	非均质类 型	孔隙体积 (mL)	孔隙度 (%)	含油饱和 度(%)	地层水矿化 度(ppm)	原油粘度 (μ m)(20℃)	注采方 式
上	1460	正韵律	5460	42	60	20000	0.891	直井注 直井采
中	5100		5810	43	62			
下	10100		66120	45	66			

[0189] 表 2II 型分散凝胶颗粒的注入参数

[0190]

类型	组成	注入体积	注入速度
II 型分散凝胶颗粒体系	爆破前的本体凝胶	0.1PV	0.5mL/min

[0191] 3、结果分析

[0192] 在第一次水驱时的压力稳定在 10KPa 左右,注入凝胶颗粒时压力迅速上升到 1.4MPa,再次进行水驱时,压力下降到 1MPa 左右;关井保持 80℃再开井后的继续水驱过程中,注入压力下降到 70KPa 左右并保持稳定,压力变化过程见图 4。注入凝胶颗粒后原油采收率提高了 3%,在油层温度下保持 3 个月后,恢复水驱,提高采收率 5%,总提高采收率 8%。采收率变化过程见图 5。

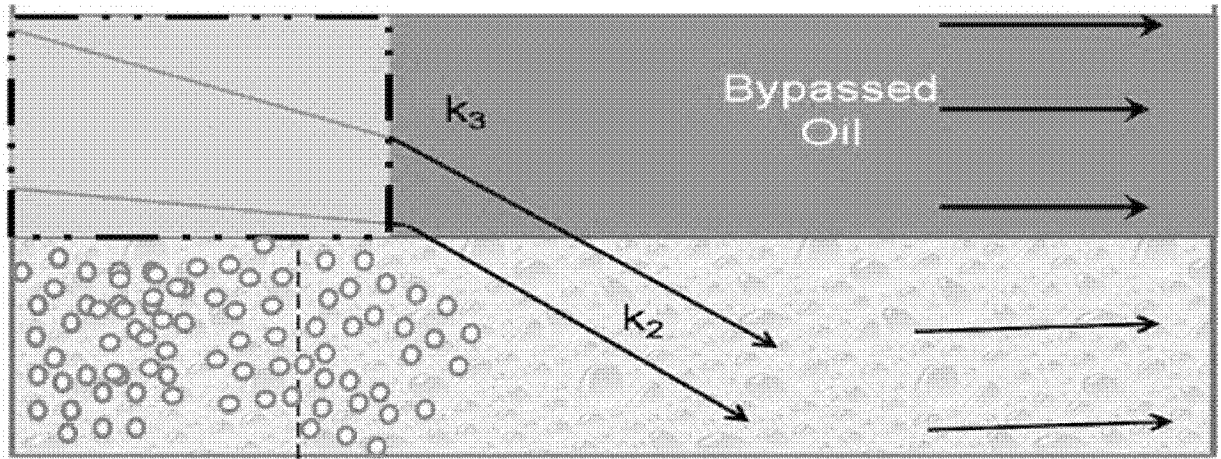


图 1

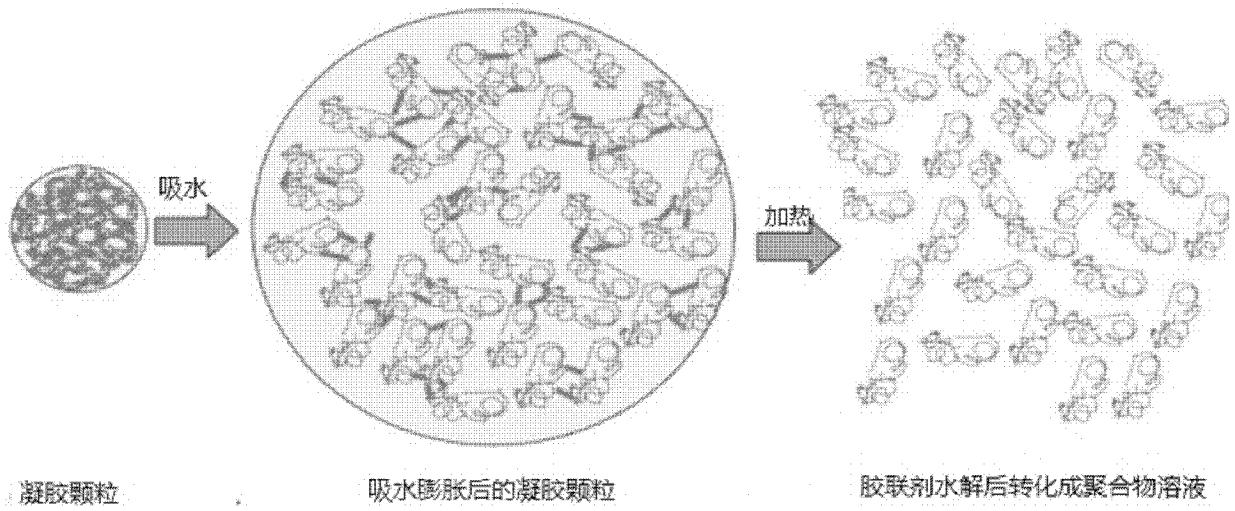


图 2

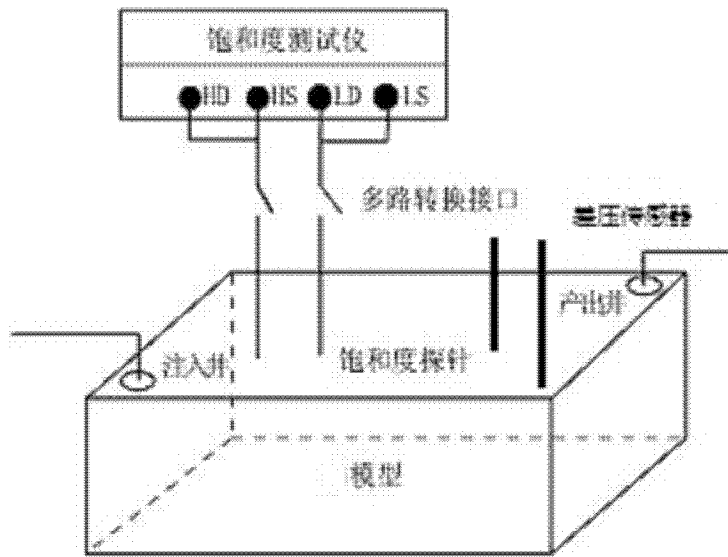


图 3

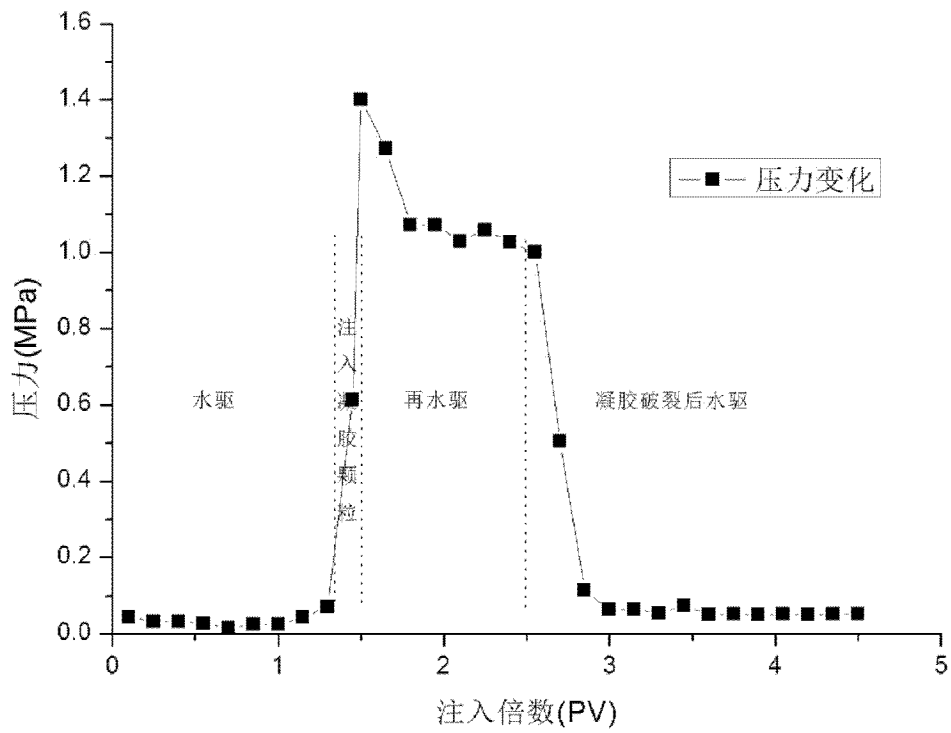


图 4

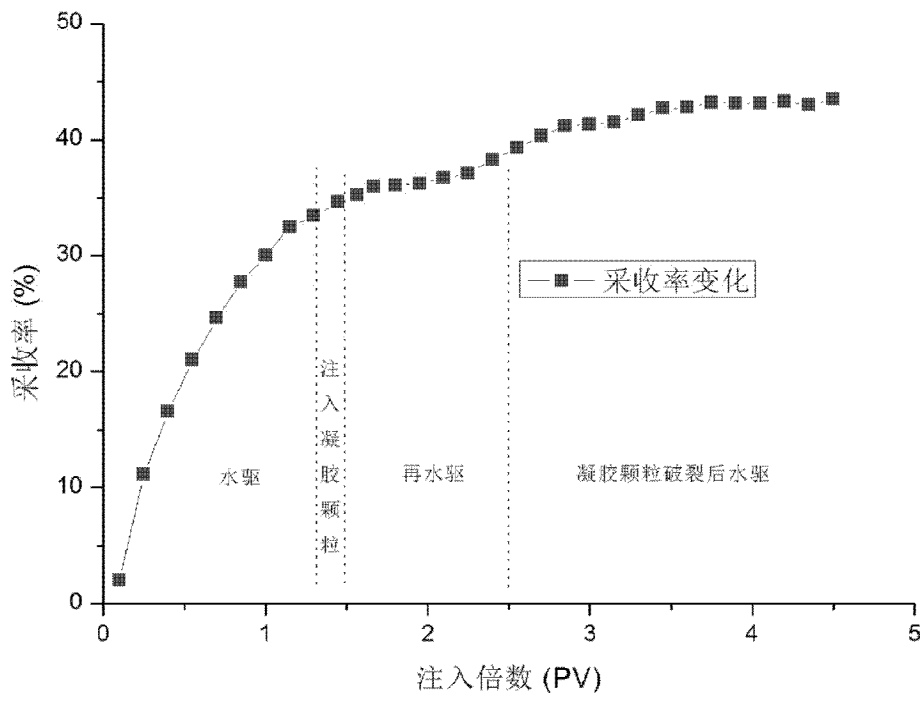


图 5